

AUSLEGESCHRIFT 1 088 955

F 28807 IVb/12 o

ANMELDETAG: 27. JUNI 1959

BEKANNTMACHUNG
 DER ANMELDUNG
 UND AUSGABE DER
 AUSLEGESCHRIFT: 15. SEPTEMBER 1960

1

Es ist bekannt, daß man Ester der allgemeinen Formel



worin x die Zahlen 0, 1 oder 2, R einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest und R' einen aliphatischen Rest bedeuten kann, durch Umsetzung von Phosphorhalogeniden der Formel



worin Hal ein Halogenatom bedeutet und R und x die gleiche Bedeutung, wie oben angegeben, haben, mit Alkoholen in Gegenwart von Säurebindern, wie tertiären aliphatischen Aminen, Anilin usw., herstellen kann.

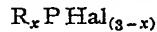
Die Anwesenheit eines säurebindenden Stoffes ist zur Neutralisation des entstehenden Halogenwasserstoffes erforderlich, da sonst Alkylhalogenidabspaltung eintritt. Bei allen diesen Verfahren ist eine intensive Kühlung erforderlich, welche sich nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit der Verfahren auswirkt.

Ebenfalls wurde Ammoniak als Säurebinder vorgeschlagen. Bei dessen Verwendung muß jedoch vermieden werden, daß sich zu irgendeinem Zeitpunkt mehr Ammoniak im Reaktionsgemisch befindet, als der durch Zugabe von Alkohol und Phosphorhalogenid in Freiheit gesetzten Menge an Halogenwasserstoff entspricht, da sonst die restlichen Phosphorhalogenbindungen mit Ammoniak zu Nebenprodukten reagieren, die sich nicht mehr zu neutralen Estern umsetzen lassen. Man muß daher entweder in zwei Stufen arbeiten und dabei Temperaturen unter $-20^\circ C$ einhalten oder, ebenfalls bei sehr tiefen Temperaturen, vollkontinuierlich arbeiten, wobei ungewöhnlich hohe Forderungen an die Dosiergenauigkeit gestellt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß man in technisch einfacher Weise monomere, neutrale, aliphatische Ester des Phosphors mit der Koordinationszahl 3 der allgemeinen Formel



worin x die Zahlen 0, 1 oder 2, R einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen und R' einen aliphatischen Rest bedeutet, erhält, wenn man Phosphorhalogenide der allgemeinen Formel



worin Hal ein Halogenatom bedeutet und R und x die obige Bedeutung haben, mit mindestens der äquivalenten Menge eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkohols, bezogen auf den Halogengehalt des Phosphorhalogenids, in Gegenwart von mindestens der äquivalenten Menge eines sekundären

Verfahren zur Herstellung von monomeren, neutralen, aliphatischen Estern des Phosphors mit der Koordinationszahl 3

Anmelder:

10 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
 Leverkusen-Bayerwerk

15 Dr. Reinhard Schliebs, Köln-Stammheim,
 ist als Erfinder genannt worden

2

aliphatischen Amins, bezogen auf den Halogengehalt des Phosphorhalogenids, umgesetzt.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die Zwischenprodukte, welche sich aus den Phosphorhalogeniden und den sekundären aliphatischen Aminen bilden, mit Alkoholen in glatter Reaktion zu neutralen Estern umgesetzt werden können. Auf diese Weise wird es ermöglicht, bei einem Überschuß an sekundärem Amin, bezogen auf dem während der Reaktion frei werdenden Halogenwasserstoff, zu arbeiten. Es entfallen die Schwierigkeiten der sehr genauen Dosierung und die Aufwendungen für die Kühlung des Reaktionsgemisches, da bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden kann. Aber auch dann, wenn man die genau äquivalente Menge an aliphatischen sekundären Aminen, bezogen auf den Halogengehalt der Phosphorhalogenide, zugibt, ist das erfindungsgemäße Verfahren dem Verfahren unter Verwendung von Ammoniak überlegen, denn man kann in guten Ausbeuten z. B. Trimethylphosphit herstellen, welches nach dem Ammoniakverfahren nicht erhältlich ist.

Auf dieser Grundlage ergibt sich eine Reihe von Ausführungsformen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es können z. B. der Alkohol und das sekundäre aliphatische Amin vorgelegt und das Phosphorhalogenid anschließend eingetragen werden. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man das Amin und das Phosphorhalogenid dem vorgelegten Alkohol gleichzeitig zugibt. In diesem Fall ist dafür zu sorgen, daß stets etwas mehr Amin zugegeben wird, als für die Bindung des frei werdenden Halogenwasserstoffes notwendig ist. Der Prozeß kann auch vollkontinuier-

lich durchgeführt werden, indem man in vorgelegtes Endprodukt, Reaktionsgemisch oder ein inertes Verdünnungsmittel alle drei Komponenten gleichzeitig zugibt. Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß man Phosphorhalogenid und Amin in einem inerten Verdünnungsmittel vorlegt und der Alkohol anschließend eingetragen wird. Das bei diesen Umsetzungen gebildete Aminhalogenid wird zweckmäßigerverweise mit Wasser extrahiert.

Da bei diesen Umsetzungen Dialkylammoniumhalogenid entsteht, empfiehlt sich in vielen Fällen die Verwendung eines Verdünnungsmittels, da im stöchiometrisch zusammengesetzten Reaktionsgemisch das ungünstige Mengenverhältnis zwischen festen Stoffen und Flüssigkeit die Handhabung erschwert. Als Verdünnungsmittel werden vorzugsweise die zu veresterten Alkohole verwendet, indem man sie im Überschuß einsetzt. Handelt es sich um niedermolekulare Alkohole, etwa um Methanol oder Äthanol, so kann das gesamte Dialkylammoniumchlorid in Lösung gehalten werden. Dies kann für vollkontinuierliches Arbeiten eine Erleichterung bedeuten.

Man kann aber auch als Verdünnungsmittel inerte Lösungsmittel verwenden, wie Petroläther, Äthylenchlorid, Benzol oder chlorierte Benzole. Grundsätzlich geeignet sind alle Flüssigkeiten, die unter den Prozeßbedingungen mit keinem der Reaktionspartner reagieren.

Für keine der Ausführungsformen sind tiefe Temperaturen erforderlich. Es kann deshalb auf die Außenkühlung verzichtet und die zum Teil erhebliche Reaktionswärme durch Arbeiten unter Rückfluß abgeführt werden. Die Kapazität der Apparatur ist dann nur durch die Leistungsfähigkeit des Rückflußkühlers begrenzt. Je nach den Reaktionspartnern und dem eingesetzten Verdünnungsmittel ergeben sich Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 200° C. Jedoch beschränkt sich die Durchführbarkeit des Verfahrens nicht auf diesen Temperaturbereich.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische kann durch Extraktion mit Wasser zur Entfernung des gebildeten Aminhalogenids und anschließender Destillation der organischen Phase erfolgen. Bei gegen Hydrolyse empfindlichen Estern, wie Trimethylphosphit, empfiehlt es sich, ein indifferentes Verdünnungsmittel, wie Methylenchlorid, zuzusetzen, welches bei der Wasserextraktion die Hydrolyse des gebildeten Esters weitgehend verhindert.

Als Phosphorverbindungen kommen für das erfundengemäße Verfahren in Frage die Trihalogenide des Phosphors, besonders Phosphortrichlorid und Phosphortribromid, und solche Halogenide des dreiwertigen Phosphors, bei denen ein oder zwei Halogenatome des Phosphortrihalogenids durch einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest ersetzt sind. Besonders geeignet sind z. B. Methylphosphordichlorid, Dimethylphosphorchlorid, Äthylphosphordichlorid, Diäthylphosphorchlorid, Methyläthylphosphorchlorid, Butylphosphordichlorid, Benzylphosphordichlorid, Phenylphosphordichlorid, Diphenylphosphorchlorid, Äthylphenylphosphorchlorid bzw. die entsprechenden Bromverbindungen.

Als Alkohole eignen sich aliphatische und cycloaliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Cyclohexanol, aber auch aliphatische Alkohole mit verzweigten Ketten, wie sek. Butanol, tert. Butanol, 2-Äthylhexanol oder aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol.

Als Amine können alle sekundären aliphatischen Amine verwendet werden. Wegen des niederen Siede-

punktes werden jedoch die leicht zugänglichen sekundären Amine mit kurzen aliphatischen Ketten bevorzugt. Es kommen demnach in Frage: Dimethylamin, Diäthylamin, aber auch Methyläthylamin, Diisobutylamin und Diisopropylamin.

Die erfundengemäß erhaltenen Ester finden Verwendung als Zusätze zu Kunststoffen, als Entschwefelungsmittel und vor allem als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln.

Beispiel 1

In einem Rührkolben mit Rückflußkühler, dessen Kühlflüssigkeit nicht wärmer als 0° C ist, werden 3,5 Mol Methanol und 300 Mol Methylenchlorid vorgelegt, und Methylorange wird als Indikator zugesetzt. Nach Zugabe von 0,3 Mol Dimethylamin werden nun weitere 3 Mol Dimethylamin und 1 Mol Phosphortrichlorid gleichzeitig so eingetragen, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch bleibt. Das Gemisch kommt dabei zum Sieden. Die Zugabegeschwindigkeit richtet sich dabei nur nach der Leistungsfähigkeit des Kühlers. Nach beendet Reaktion wird zweimal mit Wasser extrahiert und die organische Phase durch Destillation aufgearbeitet. Ausbeute an Trimethylphosphit 75 bis 80% der Theorie, Kp. 45° C/60 Torr.

Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß nach Beispiel 1 werden 6 Mol Äthanol vorgelegt. Anschließend werden 3,3 Mol Dimethylamin zugefügt und dann tropfenweise 1 Mol Phosphortrichlorid. Das Reaktionsgemisch siedet dabei unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 1 angegeben. Ausbeute an Triäthylphosphit: 85 bis 90% der Theorie, Kp. 45° C/11 Torr.

Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß nach Beispiel 1 werden 5 Mol Methanol vorgelegt und darin 1,1 Mol Dimethylamin gelöst. Anschließend wird 1 Mol Diphenylphosphormonochlorid zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch am Rückfluß siedet. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an Diphenylmonomethoxyphosphin vom Kp. 158° C/12 Torr ist 80% der Theorie.

Beispiel 4

In einem Reaktionsgefäß nach Beispiel 1 werden 6 Mol Äthanol vorgelegt. Anschließend werden 2,2 Mol Dimethylamin zugefügt und dann tropfenweise 1 Mol Phenylphosphordichlorid. Das Reaktionsgemisch siedet unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an Phenyläthoxyphosphin beträgt 80% der Theorie, Kp. 109° C/12 Torr.

Beispiel 5

In ein Reaktionsgefäß nach Beispiel 1 werden 1,5 l Leichtbenzin (Siedepunkt 60 bis 100° C), 242 g Benzylalkohol und 108 g Dimethylamin eingefüllt. 102 g Phosphortrichlorid werden langsam zugetroppft, die Temperatur steigt dabei auf 68° C, wobei das Reaktionsgemisch am Rückfluß siedet. Nach Abdestillieren des Benzin und Abtrennung des Dimethylaminhydrochlorids durch Extraktion mit Wasser hinterbleibt ein viskoser Rückstand, der durch Destillation reines Tribenzylphosphit vom Siedepunkt 208 bis 210° C/0,4 mm, liefert. Ausbeute 183 g (= 70% der Theorie).

Beispiel 6

Nach der im Beispiel 5 angegebenen Art werden aus 107 g Phosphortrichlorid, 234 g Cyclohexanol und

5

113 g Dimethylamin 170 g (= 66,5 % der Theorie)
Tricyclohexylphosphit vom Siedepunkt 142 bis
144° C/1 mm, hergestellt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von monomeren, neutralen, aliphatischen Estern des Phosphors mit der Koordinationszahl 3 der allgemeinen Formel ¹⁰



worin x die Zahlen 0, 1 oder 2, R einen aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest und ¹⁵ R' einen aliphatischen Rest bedeutet, dadurch ge-

5

6

kennzeichnet, daß man Phosphorhalogenide der allgemeinen Formel



worin Hal ein Halogenatom bedeutet und R und x die obige Bedeutung haben, mit mindestens der äquivalenten Menge eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkohols, bezogen auf den Halogengehalt des Phosphorhalogenids, in Gegenwart von mindestens der äquivalenten Menge eines sekundären aliphatischen Amins, bezogen auf den Halogengehalt des Phosphorhalogenids, umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels arbeitet.